

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-88001

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/24	L G H	9166-4 J		
C 0 8 K 5/14	K J J	7242-4 J		
C 0 8 L 27/12	L G B	9166-4 J		
27/16	L G G	9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-239412

(71)出願人 000002853

(22)出願日 平成4年(1992)9月8日

ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル

(72)発明者 白井 善裕
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 森川 達也
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
工業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム加硫用組成物および加硫フッ素ゴム

(57)【要約】

【目的】 ヨウ素を含有するフッ素ゴムの素練りあるいは混練り時におけるロール加工性を改善する。

【構成】 (i)ヨウ素含有フッ素ゴム(ii)ヨウ素含有フッ素ゴム100重量部に対して0.5~100重量部のフッ化ビニリデン系樹脂、および(iii)フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して0~100重量部の含フッ素熱可塑性ゴム、を含んでなる組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) ヨウ素含有フッ素ゴム

(ii) ヨウ素含有フッ素ゴム100重量部に対して0.5～100重量部のフッ化ビニリデン系樹脂、および
(iii) フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して0～100重量部の含フッ素熱可塑性ゴム
を含んでなるフッ素ゴム加硫用組成物。

【請求項2】 フッ素ゴムの加硫剤をさらに含む請求項1に記載のフッ素ゴム加硫用組成物。

【請求項3】 請求項2のフッ素ゴム加硫用組成物を加硫させてなる加硫フッ素ゴム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素ゴム加硫用組成物および加硫フッ素ゴムに関し、詳しくは、ヨウ素を含むフッ素ゴムの成形加工時におけるロール加工性を改良するためのフッ素ゴム加硫用組成物、およびその組成物を加硫させてなる加硫フッ素ゴムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムは耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性、耐溶剤性、耐油性などに優れており、チューブ、シート、フィルム、その他の成型品(例えばOリング、シール材)に成形され、あるいは各種基材に被覆接着されて種々の用途に用いられている。合成ゴムは一般に加硫が困難とされている。フッ素ゴムにおける加硫を容易にするためにフッ素ゴムの重合体鎖の一部にヨウ素原子を導入することが提案されている(例えば特公昭61-49327号公報、米国特許第4948853号、特公昭63-41928号公報、特開昭60-221409号公報、特公昭53-4115号公報を参照)。

【0003】 しかしヨウ素を含有するフッ素ゴムには成形加工においてロール加工性が充分でないという問題がある。すなわちゴムは素練りあるいは混練り工程においてロールにかけて、可塑性を付与し、あるいは他の成分と混合するが、上記ヨウ素含有フッ素ゴムではロールへの巻き付きが良好に行われず、素練りあるいは混練りが効果的に行えないという問題点があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って本発明の課題は、ヨウ素含有フッ素ゴムの成形加工時におけるロール加工性を、ヨウ素含有フッ素ゴムの有する優れた性質を損なうことなく改良することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、ヨウ素含有フッ素ゴムにフッ化ビニリデン系樹脂、および含フッ素熱可塑性ゴムを添加することにより、本発明の課題が解決できること、さらに得られるゴムの機械的性質が向上することを見出して本発明を完成させた。

【0006】 すなわち本発明は、(i) ヨウ素含有フッ素

ゴム、(ii) ヨウ素含有フッ素ゴム100重量部に対して、0.5～100重量部のフッ化ビニリデン系樹脂、(iii) フッ化ビニリデン系樹脂100重量部に対して、0～100重量部の含フッ素熱可塑性エラストマーを含んでなるフッ素ゴム加硫用組成物、およびその組成物を加硫させてなる加硫フッ素ゴムを要旨とする。以下本発明を詳細に説明する。

【0007】 本発明の組成物に用いるヨウ素含有フッ素ゴムは、フッ素ゴムに0.001～10重量%のヨウ素を結合させたものである。ここにフッ素ゴムとは、フッ素化された重合体であって、加硫すると常温でゴム弾性を有するものをいい、通常20,000を越える数平均分子量を有する。従来公知のフッ素ゴム化合物はいずれも含まれ、代表的なフッ素ゴムとしては、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド/クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/プロピレン共重合体、ヘキサフルオロプロピレン/エチレン共重合体、パーフルオロアルキルビニルエーテル(複数のエーテル結合を含むものも包含する)/オレフィン(テトラフルオロエチレン、エチレンなど)共重合体、フルオロンリコン系ゴム、フルオロフォスフェゼン系ゴムなどが挙げられる。またヨウ素含有フッ素ゴムとは、上記フッ素ゴムの重合体鎖中の炭素にヨウ素が化学的に結合していることを云い、その結合量は重合体全体を基準として約0.001～10重量%、好ましくは約0.01～5重量%である。ヨウ素が結合する炭素は好ましくは重合体鎖の末端であるが、必ずしもこれに限定されず、主鎖、側鎖、あるいは分岐点の炭素であってもよい。

【0008】 ヨウ素含有フッ素ゴムの製造方法に関しては、前記特公昭61-49327号公報、米国特許第4948853号、特公昭63-41928号公報、特開昭60-221409号公報、特公昭53-4115号公報に記載されている。

【0009】 本発明に用いられるフッ化ビニリデン系樹脂とは、ビニリデンフルオライドのホモポリマー、およびビニリデンフルオライドを主成分とし、これと共重合可能な他の1種以上のモノマーとの共重合体であって架橋してもゴム弾性を示さないものである。上記共重合可能なモノマーとしては、フッ化ビニル、三フッ化エチレン、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

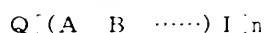
【0010】 フッ化ビニリデン系樹脂はヨウ素含有フッ素ゴム100重量部に対して、0.5～100重量部、好ましくは1～50重量部加える。0.5重量部以下では本発明の目的であるロール加工性改良の効果が十分ではないが、また100重量部を超えると組成物を加硫して

得られるものがゴムとしての特性を失う。

【0011】本発明の組成物は、ヨウ素含有フッ素ゴムおよびフッ化ビニリデン系樹脂の外に、含フッ素熱可塑性ゴムを含む。熱可塑性ゴムとは常温では加硫ゴムの性質を示し、高温では可塑化される高分子をいうが、含フッ素熱可塑性ゴムは、少なくとも1種のエラストマー性ポリマー鎖セグメント(ソフトセグメント)および少なくとも1種の非エラストマー性ポリマー鎖セグメント(ハードセグメント)から成り、そのうち、少なくとも1つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである。特に、エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が40～95:60～5であるものが好ましい。

【0012】含フッ素熱可塑性ゴムとして特に好ましい具体例を示せば、2種または3種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基から成り、前記ポリマー鎖セグメントの1種(連鎖が2種のポリマー鎖セグメントから成る場合)もしくは1種または2種(連鎖が3種のポリマー鎖セグメントから成る場合)は(1)ビニリデンフルオライド、ヘキサフルオロプロピレンまたはペンタフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン(モル比45:90:5～50:0～35)ポリマーおよび(2)パーフルオロ(C₁～C₈アルキルビニルエーテル)、複数個のエーテル結合を含むものも包含する。以下同様、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド(モル比15:75:0～85:0～85)ポリマーから選択された、分子量30000～1200000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、前記ポリマー鎖セグメントの残余は(3)ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン(モル比0～100:0～100)ポリマーおよび(4)エチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、1,2-トリフルオロメチル-3,3,3-トリフルオロプロピレン-1またはパーフルオロ(C₁～C₈アルキルビニルエーテル)(モル比40:60:60～40:0～30)ポリマーから選択された、分子量3000～400000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比は40～95:5～60である、含フッ素熱可塑性ゴムが挙げられる。本発明で使用する好ましい含フッ素熱可塑性ゴムは、特開昭53-3495号公報に記載されている。又、非エラストマー性ポリマー鎖セグメントとしては、フッ化ビニリデン系樹脂との相溶性を向上させるため、ビニリデンフルオライド系のものが好ましい。

【0013】含フッ素熱可塑性ゴムの典型的な構造は、たとえば式:



〔式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである。)、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、nはQの結合手の数を表わす。〕で示され、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合したヨウ素原子ならびにアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分として成る。しかして、前記少なくとも2種のポリマー鎖セグメントは、それぞれ隣接するポリマー鎖セグメントとは互いに異種のもの(たとえば、それを構成するモノマー単位の構造や組成を異にするもの。)であり、それらのうち、少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントであり、少なくとも1種のハードセグメントおよび少なくとも1種のソフトセグメントから成る。好ましくは、各ポリマー鎖セグメントはそれぞれ分子量3000以上であるが、その少なくとも1種のポリマー鎖セグメントは分子量30000以上を有するものであって、いわゆるテロマー領域を除くものである。また、前記アイオダイド化合物から少なくともヨウ素原子を除いた残基は、該アイオダイド化合物に重合性二重結合が存在する場合には、前記ポリマー鎖セグメントを構成するモノマーないしは該アイオダイド化合物に由来する何らかの置換分を有するものである。これら含フッ素熱可塑性ゴムは、通常0.001～10重量%のヨウ素原子を含む。ただし、これら熱可塑性ゴムからヨウ素原子を反応により除去したり、または他の原子や原子団に置換したものも勿論含まれる。

【0014】本発明のフッ素ゴム加硫用組成物において、含フッ素熱可塑性ゴムは、ヨウ素含有フッ素ゴムに対するフッ化ビニリデン系樹脂の相溶性を高める働きをしているものと考えることができる。含フッ素熱可塑性ゴムはフッ化ビニリデン系樹脂を基準としその100重量部に対し0～100重量部、好ましくは1～50重量部加える。100重量部を超えても、相溶剤としては、それ以上の効果は得られない。

【0015】本発明の組成物の成分であるヨウ素含有フッ素ゴム、フッ化ビニリデン系樹脂および含フッ素熱可塑性ゴムの混合は例えば次のように行う。

(イ) それぞれラテックス状または懸濁状態の、ヨウ素含有フッ素ゴム、フッ化ビニリデン系樹脂、および含フッ素熱可塑性ゴムを混合した後、凝固処理して共沈澱させる。

(ロ) 上記成分を、各成分の融点以上の温度、好ましくは150～250℃、一層好ましくは約200℃に加熱溶解して混合する。混合温度が250℃を越えるとゴムが劣化する傾向があるので好ましくなく、150℃未満だと混合が不十分となる。

【0016】本発明のフッ素ゴム加硫用組成物には、通

常のゴム配合薬品例えば補強剤、充填剤、可塑剤、離型剤、軟化剤、安定剤、増量剤などを添加してもよい。

【0017】本発明のフッ素ゴム加硫用組成物に、既知の加硫剤例えばパーオキサイド化合物、ポリアミン化合物、ポリヒドロキシル化合物等を添加することにより加硫用組成物とすることができる。好ましくはパーオキサイド化合物であり、例えば1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-シヒドロキシルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、シクミルパーオキシド、 α,α' -ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-シイソプロピルベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)-ヘキシン-3、ヘンゾイルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ヘンゾイルパーオキシ)-ヘキサン、t-ブチルパーオキシマレイック酸、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどを例示することができる。加硫剤の量は組成物100重量部に対して、0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部である。

【0018】また、有機パーオキサイド化合物を用いるときは、加硫助剤もしくは共加硫剤を適宜併用することにより著しい効果がみられる。この加硫助剤もしくは共加硫剤は、パーオキシラジカルとポリマーラジカルとに対して反応活性を有するものであれば原則的に有効であって、特に種類は制限されない。好ましいものとしては、トリアリルアミレート、トリアリルイソシアマレート、トリアクリルホルマール、トリアリルトリメリテート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミト、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタルアミドが挙げられる。使用量は組成物100重量部に対して0.1~10重量部好ましくは0.5~5重量部である。

【0019】これら成分の混合手段としては通常のオープンロール等を用いればよい。本発明フッ素ゴム組成物の加硫は、通常のフッ素ゴムの加硫条件下で行うことができる。たとえばフッ素ゴム組成物をロール混練後、金型に入れ、100~200℃で20~100kg/cm²Gで5~180分保持することによりプレス加硫を行い、次いで150~300℃の炉中で0~40時間保持することによりオープン加硫を行うことにより加硫ゴムを得る。

【0020】本発明の加硫フッ素ゴムはその特性からパ

* 業部品などに有用である。次に本発明の組成物とその加硫物を実施例に基いて説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものでないことは勿論である。

【0021】

【実施例】実施例中、加硫物の物性の測定は次の方法によった。JIS K 6301の方法により100%引張り応力(M100)、引張り強さ(T_b)、伸び(E_b)、かたさ(HS)、引裂き強さ(TR)、永久圧縮歪み(CS)を測定した。

10 【0022】参考例1

以下の方法でヨウ素含有フッ素ゴムを合成した。3000ml内容積耐圧反応槽に純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、内部空間をビニリデンフルオリド(VdF)/ヘキサフルオロプロピレン(HFP)(45/55モル比)混合ガスで充分置換後、1.4kg/cm²Gに加压した。CF₂(CFClCF₂)₂0.5ml(25℃)を注入し、攪拌下に80℃として、APS10%水溶液10mlを圧入した。直ちに重合反応が始まって圧力降下が起こるので、1.3kg/cm²Gまで低下したとき、VdF/HFP(78/22モル比)混合ガスで1.5kg/cm²Gに再加圧し、以後このやり方で1.3~1.5kg/cm²Gの圧力範囲に維持しつつ重合を継続した。2時間後急速降温、放圧して重合を停止した。生成物は泡立ちの著しい白色反透明のディスパーションで、固形物濃度は11重量%であった。氷結凝析後、水洗、乾燥して得られるゴムのヨウ素の含有量は0.31重量%、メチルエチルケトンを溶剤とする極限粘度は $[\eta] = 0.34$ (dl/g, 35℃)であった。

30 【0023】実施例1~6、比較例1

参考例1で合成したヨウ素含有フッ素ゴム(VdF/HFP共重合体)、ポリフッ化ビニリデン樹脂(ネオフロンVDF VP830、ダイキン工業株式会社製)、および含フッ素熱可塑性ゴム(ダイエルサーモプラスチック T630、ダイキン工業株式会社製)を重量で15:10:2の割合で混合し、200℃に加熱溶融してブレンド物を作った。このブレンド物に上記ヨウ素含有フッ素ゴムを、上記3成分の割合が表1の割合となるように加え、オープンロールを用いて常温で0.5時間ロール混練して本発明の組成物を得た。この際練り状態(ロール加工性)を目視により観察した。なお比較のため、上記ヨウ素含有フッ素ゴム化合物のみを上記と同様にロール練りして練り状態を観察した。

【0024】

【表1】

混 合 比			
	ヨウ素含有 フッ素ゴム	ポリフッ化 ビニリデン	含フッ素 熱可塑性 ゴム
実施例 1	100	1.0	0.2
2	100	2.1	0.4
3	100	4.2	0.8
4	100	8.3	1.7
5	100	16.7	3.4
6	100	33.3	6.7
7	100	5	0
比較例 1	100	0	0

【0025】このようにして得た組成物100重量部に、補強剤としてミディアムサーマルカーボン20重量部、加硫剤として2,5ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン]1.5重量部およびトリアリルイソシアヌレート4重量部を添加し、オープンロールを用いて常温で0.5時間混練りした。

【0026】次に得られた練り生地を、所定の金型に仕込み温度160℃、圧力50kg/cm²で10分間プレス加硫を行ない厚さ2mmのシートを得た。このシートから*

*4号ダンベルを打抜き、加硫物についての前記物性を調べた。得られた結果を、混練り時のロール加工性の結果と共に表2に示す。なお比較のために、本発明の組成物に代えてヨウ素含有フッ素ゴム(のみ)を用いた外は上記と同様にして加硫物試料の試験を行った。その結果もあわせて表2に示す。

【0027】

【表2】

		実 施 例							比較例
		1	2	3	4	5	6	7	1
ロール加工性*		3	3	3	4	5	5	3	1
加硫物 物性	M ₁₀₀ (kgf/cm ²)	32	33	36	48	70	135	36	28
	T _B (kgf/cm ²)	205	218	224	226	249	256	185	187
	E _B (%)	320	325	320	296	289	251	295	311
	H _S (JIS)	65	68	68	72	77	86	68	64
	T _R (kgf/cm ²)	28	30	26	33	37	46	27	27
	C _S (%)	18.8	16.0	14.4	13.4	14.3	14.3	16.2	14.3
	(%)								

*次の基準により判定

- 1 ロールへの巻付困難
- 2 " 不良
- 3 巻付き生地の耳に亀裂大きい
- 4 " 小さい
- 5 巻付き良好

【0028】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明の組成物は素練りあるいは混練り時のロールへの巻付きが良好となり、ロール加工性が改善され成形加工が容易となる。※

※またヨウ素含有フッ素ゴムの特徴である加硫性には悪い影響は及ぼさない。さらに加硫物の機械的特性が改良されるという利点をも有する。